

D |

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 11/00

C09B 62/465 C08K 5/17

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99806526.9

[43] 公开日 2001 年 7 月 4 日

[11] 公开号 CN 1302315A

[22] 申请日 1999.4.16 [21] 申请号 99806526.9

[30] 优先权

[32] 1998.4.24 [33] US [31] 09/065,597

[86] 国际申请 PCT/US99/08401 1999.4.16

[87] 国际公布 WO99/55788 英 1999.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.23

[71] 申请人 美利肯研究公司

地址 美国南卡罗来纳州

[72] 发明人 晓东·爱德华·赵 K. C. 萨蒂斯

P. D. 摩尔

R. 巴特洛

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 彭益群 沙 捷

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 0 页

[54] 发明名称 阴离子有机染料与季铵化合物的均匀的液体配合物和染色方法

[57] 摘要

本发明涉及阴离子有机染料与季铵化合物的液体配合物，其是均匀的并且基本上不含有不想要的盐。特别优选的季铵化合物为那些包含烷氨基部分的化合物。这种配合物是通过两种化合物间的离子键形成的。由染料的阳离子与季铵化合物的抗衡离子形成的不想要的盐可基本上从配合物中除去，从而获得一种均匀的液体染色剂，其易于分散在不同的介质中，并具有极其优异的迁移性能和着色性能。本发明也涉及制备上述无盐的阴离子染料/季铵化合物配合物的方法，采用这种配合物用来对热塑性塑料、热固性塑料组合物进行染色的方法，以及将这种配合物与含水和无水制剂和油墨组合物掺混的方法。

ISSN1008-4274

00-11-23

权 利 要 求 书

1. 一种均匀的着色剂配合物，其包含：

一种阴离子染料化合物；和

一种季铵化合物；

其中，所述着色剂配合物在可见光谱中吸收颜色；

其中，所述着色剂配合物在其未经稀释的纯态下，在环境压力和温度低于约 100°C 下为液体。

2. 根据权利要求 1 的着色剂配合物，其中，所述季铵化合物基本上选自：三烷基季铵化合物、二烷基季铵化合物、二烷氧基烷基季铵化合物、一烷氧基季铵化合物、苄基季铵化合物、咪唑啉季铵化合物、四烷基季铵化合物、单取代的多烷氧基烷基季铵化合物、二取代的多烷氧基烷基季铵化合物、三取代的多烷氧基烷基季铵化合物和它们的任何混合物。

3. 根据权利要求 2 的着色剂配合物，其中，所述季铵化合物基本上选自：甲基三(氢化牛油基)氯化铵、二椰油基二甲基氯化铵、甲基二(多乙氧基乙醇)椰油基氯化铵、甲基(聚丙二醇)二乙基氯化铵、二甲基牛油基苄基氯化铵、甲基牛油基酰胺基-2-牛油基甲基硫酸咪唑啉鎓和它们的任何混合物。

4. 根据权利要求 2 的着色剂配合物，其中，所述阴离子染料化合物基本上选自：酸性染料、直接染料、食用染料和它们的任何混合物。

5. 根据权利要求 3 的着色剂配合物，其中，所述阴离子染料化合物为酸性染料。

6. 根据权利要求 1 的着色剂配合物，其中，所述着色剂配合物在其未经稀释的纯态下，在环境压力和温度低于约 80°C 下为液体。

7. 根据权利要求 6 的着色剂配合物，其中，所述着色剂配合物在

JUL 11 1983

其未经稀释的纯态下，在环境压力和温度低于约 65°C 下为液体。

8. 根据权利要求 7 的着色剂配合物，其中，所述着色剂配合物在其未经稀释的纯态下，在环境压力和温度低于约 50°C 下为液体。
9. 一种含有权利要求 1 的着色剂配合物的含水组合物。
10. 一种含有权利要求 1 的着色剂配合物的有机制剂。
11. 一种着色后的热塑性复合材料，其包含权利要求 1 的着色剂配合物。
12. 根据权利要求 11 的热塑性复合材料，其中，所述的热塑性塑料基本上选自：至少一种聚烯烃、至少一种聚氨酯、至少一种聚酯和它们的任何混合物。
13. 根据权利要求 11 的热塑性复合材料，其中，所述的热塑性塑料为至少一种聚烯烃。
14. 根据权利要求 12 的热塑性复合材料，其中，所述的聚烯烃基本上选自：聚丙烯、聚乙烯，和其混合物。
15. 一种包含权利要求 1 的着色剂配合物的蜡组合物。
16. 一种包含权利要求 1 的着色剂配合物的油墨组合物。
17. 一种生产权利要求 1 的液体着色剂配合物的方法，包括：
 - (a) 在反应容器中使一种阴离子染料化合物与一种季铵化合物一起反应；和
 - (b) 基本上除去所有在步骤(a)的反应中形成的残余的盐。
18. 根据权利要求 17 的方法，其中，步骤(b)为过滤过程。

00-11-23

19. 根据权利要求 17 的方法，其中，步骤(b)为萃取过程。
20. 根据权利要求 17 的方法，其中，步骤(b)为相分离过程。

00-11-23

说 明 书

阴离子有机染料与季铵化合物的均匀的液体配合物和染色方法

发明领域

本发明涉及阴离子有机染料与季铵化合物的液体配合物，其是均匀的并且基本上不含有不想要的盐。特别优选的季铵化合物为那些包含烷氧基化部分的化合物。这种配合物是通过两种化合物间的离子键形成的。由染料的阳离子和季铵化合物的抗衡离子形成的不想要的盐可基本上从配合物中除去，从而获得一种均匀的液体染色剂，其易于分散在不同的介质中，并具有极其优异的迁移性能和着色性能。本发明也涉及制备上述无盐的阴离子染料/季铵化合物配合物的方法，采用这种配合物用来对热塑性塑料、热固性塑料组合物进行染色的方法，以及将这种配合物与含水和无水制剂和油墨组合物掺混的方法。

背景技术

在本文中引用的所有专利均完整引入本文作为参考。

季铵化合物对于阴离子染料来说是公知的配合剂。例如，US 专利 5,059,244 (King) 描述了一种阴离子染料与乙氧基化的三乙醇胺的水溶液。该组合物可用作油墨制剂的成分，并用作暂时性对纺织品纤维进行染色的试剂；但是，这些专利并未教导也未正面暗示从形成的着色剂组合物中除去过量的无机盐。季铵化合物还可用作对纤维材料进行印刷的助剂，例如，US 专利 3,785,767 (Hildebrand) 公开了一种用于对纤维材料连续染色并进行印刷的垫蒸气法 (pad-steaming process)，该方法采用了包含阴离子染料和胺盐的制剂。其它的相关技术教导涉及下述文献：US 专利 4,563,190 (Topfi)，该文献公开了一种用于含季铵化合物的阴离子染料的染色辅助制剂，所述季铵化合物至少包含一个碱性氮原子，该氮原子至少与一个聚乙二醇醚链相连；US 专利 935,033 (Mosimann 等)，该文献公开了一种对天然聚酰胺纤维进行染色的方法，该方法使用活性染料和含季铵化合物的染色助剂；US 专利 4,369,041 (Dvorsky 等) 公开了一种对纺织品进行印刷的技术，该技术涉及将纺织品用季铵化合物进行作用，作用过程可在用酸性染料进行染色或印刷之前或之后。进而，

00-11-23

Aston 等的 US 专利 5, 403, 358 公开了一种用于喷墨过程的预处理组合物，其包含一种季铵化合物和一种活性染料。还发现此类阴离子染料和季铵化合物还可用于其它领域，例如：US 专利 4, 459, 130 (Helling 等) 公开了一种染料制剂，其是由酸性染料与碱性载体组成，所述碱性载体包含季铵化合物或𬭸基团；US 专利 5, 266, 077 (Auten 等) 公开了一种对亲水性接触镜片进行染色的方法，所述方法利用了季铵化合物作为染料配合剂。最接近的现有技术是 US 专利 4, 648, 883 (Podder)，该文献公开了一种含有着色剂的印刷油墨组合物，所述着色剂是由阴离子染料与含季铵化合物的聚苯乙烯离子交换组分的反应产物。形成的产物除去了过量的无机盐，在分离后研磨成颗粒以在后面用某种溶剂进行溶解。Podder 的化合物虽然不含无机盐，但必须包含高分子量的交联聚苯乙烯离子交换组分。因此，所有这些专利中可能的着色剂在纯化时均为固体，不能用溶剂稀释。

阴离子染料，特别是酸性染料（即，那些包含磺酸或羧酸部分的染料）可向许多不同类型的基质提供所需和有益的着色特性。但是，业已证实，将这种具有可接受的着色性能的有益的染料与某些介质如蜡、聚烯烃、聚氨酯、烃类等混合是非常困难的。这种酸性染料的极性（亲水性）非常高，从而阻止了其进行长期持久的染色，或者甚至在这种介质内不能进行染色。人们一直试图采用更为疏水的溶剂染料（和其它不具有酸性基团的弱极性染料）作为着色剂对热塑性塑料等进行染色；但是，这种过程也被证明存在太多的缺点，其原因在于，疏水性溶剂染料易于在上述所要求的介质内迁移和从其中迁移出去。因此，人们仍希望生产一种具有一定程度的疏水性从而有效地与诸如聚烯烃等（如前所述）介质结合并保留于介质内的廉价的染料。

业已发现，阴离子染料与季铵化合物间进行配合反应，和随后除去在该反应过程中形成的基本上所有的过量的盐可以产生一种均相着色剂，其具有如前所述的理想和必需的性能。还发现，这种均匀的阴离子染料/季铵化合物着色剂配合物，特别是那些在未稀释状态的配合物在低于约 100°C 时为液体（在环境压力为约 0.8 至约 1.2 个大气压下）所提供的着色剂在许多不同的介质内具有很高的着色能力，这些介质的提取

00-11-23

可能性非常低。当置于配合溶液中时，阴离子染料与季铵化合物相互间显示出很大的亲合性，从而当其与它们各自的阳离子和/或抗衡离子离解时，染料与季铵化合物的配合导致形成由游离阳离子与抗衡离子组成的不想要的盐。一旦形成这种不想要的盐，它们易于通过过滤、相分离或萃取技术除去。这种脱盐过程以及由此形成的均匀相液体着色剂配合物确保了染料和季铵化合物仍然配合在一起，而不会使得在染料溶液中它们再与离解时形成的游离阳离子和/或抗衡离子进行潜在的反应。因此，大量的染料/季铵化合物配合物与很少量的不想要的残余盐将获得所需的性能。

虽然人们一直对采用阴离子有机染料和/或季铵化合物作为着色剂或处理剂用于各种基质存在极大的兴趣，但是，并没有文献报导这两种化合物的均匀（基本上不含阳离子/抗衡离子盐）配合物（其在温度至多为100°C的纯形式和未稀释状态下为液体）在某些介质中可提供极其优异的在某些介质中不迁移的性能以及优异的着色性能等。因此，在染料和/或着色剂领域中，仍然对这类与相对价廉的材料有关的改进以及由本发明的着色剂配合物所能提供的方法存在很强的需要。

发明目的

因此，本发明的目的是提供一种可用作不同基质和介质的着色剂的、在其纯态和未稀释状态下为液体的阴离子染料与季铵化合物的均匀配合物，并且该配合物基本上不含有不想要的盐。本发明的另一个目的是提供一种高分子着色剂，其可用于对含水组合物、有机制剂、热塑性塑料、热固性塑料及蜡进行染色，以及用于喷墨和印刷油墨制剂和应用中。

本发明的最佳实施方式

形成阴离子染料与季铵化合物的配合物的技术是现有技术中公知的。但是，迄今为止，还没有人对均匀的液体阴离子染料/季铵化合物配合物以及更为重要的这种液体配合物的优点和应用进行深入研究。本发明的着色剂配合物为那些在可见光谱中产生颜色，在至多约100°C下在其未稀释状态下为液体的配合物：优选上述温度至多为约80°C；更优

00-11-23

选至多约 65°C；首选至多约 50°C。本发明的着色剂配合物为那些在可见光谱中产生颜色的配合物，因此，具体而言，其不包括荧光增白剂、紫外吸收剂等。

早先教导的阴离子染料/季铵化合物配合物通常是不纯的，含有相对大量(通常约 1 至约 50%)的不想要的阳离子/抗衡离子盐。这些盐严格地讲为无机盐，或者也可包含有机阳离子或有机抗衡离子。某些盐通常作为生产过程的副产物存在于酸性染料组合物以及使颜色能达到所需强度的稀释剂中。典型的无机盐为硫酸钠和氯化钠，但也可存在许多其它不同的盐，包括如前所述的有机盐。正如将在下面详细讨论的那样，这种不想要的盐也为来自阴离子染料与季铵化合物间配合反应的副产物。当组合物中存在这种不想要的盐时，季铵化合物或无机阳离子均可能用作配合的阴离子染料的抗衡离子。结果，染料与季铵化合物间继续进行配合反应的机会将因无机盐存在数量的不断增加而降低。由于染料与季铵化合物会在溶液中分离，某些游离的酸性染料将不可避免地与游离阳离子结合，而某些游离的季铵化合物将不可避免地与游离抗衡离子结合，从而降低了染料/季铵化合物配合物的整体着色效果和不迁移效果。因此，更大量的残余的不想要的盐将使这些潜在的有害作用更为明显。所以，含盐的酸性染料/季铵化合物配合物着色剂体系在不同的有机介质如塑料、蜡、涂料体系及有机溶剂中显示出不同的溶解性能和较低的分散性能。从而，这些配合物既不适宜用作用于热塑性塑料、热固性塑料或蜡的染料或者色剂，也不适宜用作喷墨和印刷应用和制剂中的着色剂。因此，本发明中的术语“均匀的”是指配合物基本上不含有那些不想要的阳离子/抗衡离子盐。

业已发现，均匀的阴离子有机染料/季铵化合物着色剂(其在至多约 100°C 下在其未稀释状态下为液体)在热塑性塑料、热固性塑料和蜡内，以及在喷墨和印刷应用和制剂内提供优良的不迁移特性和着色特性。去除不想要的盐还改善了配合物的稳定性。这样一种均匀的配合物在塑料、水、有机溶剂和涂料体系中就具有优异的分散性和溶解性。此外，可以根据特定的要求，通过改变季铵化合物的结构得到所需配合物的物理性能。例如，更为疏水的季铵化合物结构，如具有乙氧基化的烷基季铵

00:11:23

化合物或四烷基季铵化合物在与阴离子染料进行配合并除去基本上所有的形成的盐后，向使用者提供了一种适用于着色溶剂体系例如蜡、塑料如聚烯烃、聚氨酯和聚酯(仅作举例)，以及油墨的着色剂。

术语“溶剂体系”包括任何含水或有机液体制剂。含水体系的非限定性实例包括清洁溶液、洗涤剂、织物柔软剂、印记油墨和着色剂，以及角蛋白染料。有机制剂的非限定性实例包括非水类型的清洁溶液、洗涤剂、织物柔软剂、印记油墨和着色剂，角蛋白染料，以及脱垢剂、表面活性剂制剂、烃组合物等。

术语“蜡”包括任何固体或半固体的脂肪链化合物。这种化合物通常被掺入例如蜡烛、车身和家具处理组合物以及耳塞等中。

包括热塑性塑料和热固性塑料在内的塑料通常是通过添加一种颜料或染料至树脂中进行染色的。向塑料中掺入颜料可能会对塑料的物理性能造成不利的冲击。如果采用常规染料，则染料的耐水性和耐油性及迁移性通常较差。对塑料着色进行的一些改进措施在下述文献中有述：US专利4,640,690(Baumgartner等)和4,507,407(Kiuger等)，其中，在进行配料和高分子加成反应之前或反应过程中，向树脂中加入液体高分子着色剂。这些专利也提供了如对本发明着色剂应用中相同的对术语“热塑性塑料”和“热固性塑料”的定义和范围。在这些文献中公开的高分子着色剂可广义地描述为聚氧亚烷基取代的发色团。这一类的着色剂也是公知的，例如，它们公开于US专利3,156,663(Kuhn)中，还被称之为短效染色剂。即使高分子着色剂展示出对现有技术的巨大改进，但是，由于缺乏可利用的高分子中间体，使得在该项技术中可采用的发色团的实际数量还很有限。

油墨包含一种组合物，其可用作例如包含于笔(包括但不限于圆珠笔和钢笔)，点阵打印机内着色剂，用于标准复印机、喷墨印刷机、永久标识物、干擦标记物、新闻纸、杂志用纸、激光喷射印刷机等的色调剂。

00-11-23

本发明的配合物具有高分子着色剂的优良性能，例如高色调强度、理想的迁移性能以及对塑料物理性能的最小冲击。同样，与现有技术中所述的高分子着色剂一样，如果需要的话，本发明所述的配合物也在环境压力和温度(或低于约100°C)下可以纯液态存在。但是，与如上所述的高分子着色剂技术不同，各种类型和种类的发色团可用于实施本发明。进而，本发明的着色剂配合物在水基喷墨应用中显示出优异的可喷射性和耐水性，以及在水和甲苯油墨稀释剂中良好的溶解性。

各种阴离子染料如酸性染料、直接染料和某些食用染料，从黄色至青色均可用于本发明的均匀配合物中。但是，这种发色团分子必须具有至少一个磺酸或羧酸官能团，以便与季铵化合物形成必要的配合物。阳离子铵基团与这种酸性(即磺酸和/或羧酸)基团结合而形成离子键。还不能完全理解季铵的阳离子部分与阴离子染料的阴离子部分间的相互作用是如何完成的；然而，业已证明，季铵化合物与阴离子染料间的亲合力要大于这种季铵化合物和通常与其结合的阳离子抗衡离子间的亲合力。同理，阴离子染料与阳离子季铵化合物间的亲合力要大于其与阳离子抗衡离子间的亲合力。在配合反应后，两种组分的游离抗衡离子相互反应形成上述需要从形成的配合物中除去(至少基本上除去)的无机盐，以提供所需的具有上述有益性能的均匀着色剂。残余盐的可允许的水平，及本发明基本上不含盐的定义是指，在本发明的配合物内，盐的含量至多为约5,000ppm。理论上说，不可能从所述配合物中除去所有的无机盐；但是，在如此低的可允许并且可达到的盐含量水平上，可以获得所需的迁移性和着色剂特性。当然，为制得真正均相的配合物，根本上无盐是最优选的，然而如上所述这样的一种程度几乎不可能达到。因而，有必要提供本发明均匀的着色剂配合物所能接受的不想要的残余盐的上限含量。此外，术语“均匀的”配合物是指着色剂配合物处于一种完全的物理状态，如总体上为液体状态而非含有微粒的液体。

已表明宽范围的季铵化合物可用于实施本发明。在本发明中潜在有用的季铵化合物包括：三烷基、二烷基、二烷氧基烷基、一烷氧基、苄基和咪唑啉季铵化合物。特别优选的季铵化合物在下面列出，但是，这些化合物仅仅是可用于本发明配合物和方法的不同类季铵化合物的

00-11-23

一个宽的序列。

实施本发明的最简单方式是，首先，针对被染色的主体基质，根据色调、耐光性、热稳定性等确定所需的阴离子染料；其次，基于必需要求的物理性能如移动性能、均匀分散性、溶解性、耐洗性等对主体基质选择适宜的季铵化合物；第三，使两种物质反应形成一种液体配合物；最后，除去由染料的阳离子与季铵化合物的抗衡离子形成的不想要的盐。

不受本发明范围的限制，以下举例说明本发明的优选特征。优选包含至少一种磺酸或羧酸官能团的发色团，它们在本发明中是最适宜的。酸性官能团可直接偶合至发色团上，或者偶合至发色团上的取代基上。适宜的发色团的实例为酸性染料和直接染料。下表1列出了举例性质而非限定性的优选染料：

表 1

| 染料 | 类别 | C.I. 值 |
|--------|-----------|--------|
| 酸性黄 11 | 偶氮 | 18820 |
| 酸性黄 17 | 偶氮 | 42650 |
| 酸性黄 23 | 偶氮 | 19140 |
| 酸性黄 25 | 偶氮 | 18835 |
| 酸性黄 40 | 偶氮 | 18950 |
| 酸性黄 3 | 喹啉 | 47005 |
| 直接黄 4 | 双偶氮 | 24890 |
| 直接黄 11 | 1, 2-二苯乙烯 | 40000 |
| 直接黄 44 | 双偶氮 | 29000 |
| 酸性橙 7 | 偶氮 | 17925 |
| 酸性橙 24 | 双偶氮 | 20170 |
| 直接橙 15 | 1, 2-二苯乙烯 | 40002 |
| 直接橙 39 | 1, 2-二苯乙烯 | 40215 |
| 酸性紫 7 | 偶氮 | 18055 |
| 酸性紫 19 | 三苯甲烷 | 42685 |
| 酸性紫 47 | 葸醌 | * |
| 直接紫 9 | 双偶氮 | 27885 |

00-11-23

| | | |
|---------|------|-------|
| 酸性红 1 | 偶氮 | 18050 |
| 酸性红 4 | 偶氮 | 14710 |
| 酸性红 52 | 氧杂蒽 | 45100 |
| 酸性红 87 | 氧杂蒽 | 45380 |
| 酸性蓝 127 | 蒽醌 | 62055 |
| 酸性蓝 9 | 三苯甲烷 | 42090 |
| 酸性黑 1 | 双偶氮 | 20470 |
| 酸性黑 2 | 吖嗪 | 50420 |
| 直接蓝 86 | 酞菁 | 74180 |
| 直接蓝 80 | 三偶氮 | 34200 |
| 直接蓝 199 | 酞菁 | * |
| 直接黑 22 | 多偶氮 | 35435 |
| 直接黑 80 | 三偶氮 | 31600 |

*这些染料无比色指数值。

各种类型的季铵化合物可成功地用于本发明的方法中。季铵化合物为一类铵盐，其中，有机基团取代了原始铵阳离子的全部四个氢。取代基可以是烷基、芳基、芳烷基或烷氧基化基团，或者氮还可成为环体系的一部分。表 2 列出了优选的季铵化合物的类别和实例，它们为举例而非限定性的。

表 2

| 类别 | 实例(说明) |
|-------------|-------------------------|
| 三烷基季铵化合物 | 甲基三(氢化牛油基)氯化铵 |
| 二烷基季铵化合物 | 二椰油基二甲基氯化铵 |
| 二烷氧基烷基季铵化合物 | 甲基二(多乙氧基乙醇)椰油基氯化铵 |
| 一烷氧基季铵化合物 | 甲基(聚丙二醇)二乙基氯化铵 |
| 苄基季铵化合物 | 二甲基牛油基苄基氯化铵 |
| 咪唑啉鎓季铵化合物 | 甲基牛油基酰胺基-2-牛油基咪唑啉鎓甲基硫酸酯 |

此外，上面给出的实例仅为优选的化合物；任何一种能够满足广义列出的季铵化合物类别的化合物均在本发明的范围之内。其它可提及的适宜的季铵化合物包括：四烷基季铵化合物、单取代的多烷氧基烷基季铵化合物、二取代的多烷氧基烷基季铵化合物和三取代的多烷氧基烷基季铵化合物，它们均仅为几个例子。此外，最优选的季铵化合物将在每

00·11·23

个醇链中含有 15 摩尔的氧化亚乙基部分，这样，季铵化合物可对各种基质进行染色时提供更多的选择性及更易于进行操作。残余的无机盐的量通常为约 50 ppb 至 5000 ppm。典型的钠抗衡离子和钠盐为在这种阴离子染料中残余物的无机离子和盐。无机盐含量的检测可通过方便且易于操作的测定组合物中钠离子含量的方式来进行。

可采用各种纯化技术以从配合物中除去基本上所有的残余无机盐。这些技术包括但不限于：溶剂萃取、相分离、超滤和其它过滤方法。特别优选的方法是高压下超滤，采用碳酸铵淋洗过程的相分离法(即，三次用 25% 碳酸铵水溶液以与配合物 1:1 重量比进行连续洗涤)，以及采用二氯甲烷、氯仿等的溶剂萃取过滤。在除去过量的无机盐后，将形成的溶液汽提出过量的水以纯化着色剂配合物。本发明的配合物在纯化后在低于约 100°C 下将总是会形成一种液体。

参考下述本发明优选实施方案的非限定性实施例可以进一步了解本发明。对比试验和试样已标明。

生产本发明的配合物

实施例 1

将 414g 的直接蓝 86 (0.342 mol)、622g 的甲基二[多乙氧基(15)乙醇]椰油基氯化铵 (0.683 mol, 商品名 Variqua® K1215) 溶解于 1L 水中。将溶液搅拌 2 小时。通过超滤纯化配合物。通过检测溶液的钠含量来检测超滤过程。当钠含量(调节至 100% 固体)低于 1000 ppm(重量)时，在 90°C 及减压下对溶液进行汽提，产生一种均匀的深蓝色液体。在 1 个大气压下冷却至 25°C 后，形成的配合物保持其液体状态。

将形成的少量的蓝色液体置于显微镜载物片间测量颜色的均匀性。在放置于上载物片上后，将液体均匀地涂抹开，然后在 10 倍倍率下观察载物片。该样品均匀，并且在所观察的载物片上均等数量的颜色均匀分布。未观察到相分离或外来物质(如颗粒)。

00-11-23

实施例 2

将 126g 的直接蓝 86、220g 的甲基(聚丙二醇)二乙基氯化铵(商品名 Emcol™ CC-9)溶解于 1L 的水中。搅拌混合物 2 小时，然后将溶液用 500mL 的二氯甲烷萃取。二氯甲烷溶液在减压下进行汽提。产生一种无水的可流动的深蓝色液体，其在环境温度和压力下为液体。

按照实施例 1 和 2 的方法制备下述本发明的阴离子染料与季铵化合物的配合物。每一实施例的物理形式在 25°C 和 1 个大气压下根据经验进行。

表 3

| 实施例 | 染料 | 季铵化合物 | 物理形式 | 色值*(在甲醇)中 |
|-----|----------|------------------|------|-----------|
| 3 | 酸性红 52 | Varziquat® K1215 | 液体 | 44 |
| 4 | 酸性黄 17 | Varziquat® K1215 | 液体 | 12.5 |
| 5 | 喹啉黄 S | Varziquat® K1215 | 液体 | 18.2 |
| 6 | 喹啉黄 S | Emcol™ CC-9 | 液体 | 24.2 |
| 7 | 酸性黄 23 | Varziquat® K1215 | 液体 | 11.2 |
| 8 | 酰氨基黑 10B | Varziquat® K1215 | 粘稠液体 | # |
| 9 | 苯胺黑, 水溶液 | Varziquat® K1215 | 粘稠液体 | # |
| 10 | 直接紫 9 | Varziquat® K1215 | 液体 | 24.5 |
| 11 | 酸性红 52 | Emcol™ CC-9 | 液体 | 55.3 |
| 12 | 酸性蓝 9 | Emcol™ CC-9 | 液体 | 55.7 |

*1. 00g/L 溶液在λ最大值处的吸收值。

#由于这些黑色染料的峰值宽度，未能测量色值。

为进行比较，制备下述配合物而不进行进一步的纯化。

实施例 13(对比例)

将 414g 的直接蓝 86、622g 的甲基二[多乙氧基(15)乙醇]椰油基氯化铵溶解于 1L 水中。将溶液搅拌 2 小时。不经纯化，在 90°C 及减压下对溶液汽提至干。获得一种固体颗粒悬浮于深蓝色液体中的无水深蓝色混合物。钠含量经测定为 55,000ppm。该着色剂相应于以上实施例 1 的着色剂。

在进行与上述实施例 1 相同的载物片实验后，形成的着色剂非常不

00-11-23

均匀，在蓝色液体中悬浮有大量蓝色颗粒。

实施例 14 和 15(对比例)

采用实施例 13 所述的过程，采用相应于实施例 3 和 5 的染料和季铵化合物，制备对比用阴离子染料与季铵化合物的配合物。经测定，这些对比用着色剂测不出色值。还测量了在 25°C 和 1 个大气压下的物理形式。

表 4(对比着色剂)

| 实施例 | 染料 | 季铵化合物 | 物理形式 |
|-----|--------|------------------|-----------|
| 14 | 酸性红 52 | Varziquat® K1215 | 带有固体颗粒的液体 |
| 15 | 喹啉黄 | Varziquat® K1215 | 带有固体颗粒的液体 |

在纯化后的基本上不含盐的配合物与未纯化的配合物其物理形式存在着显著的差异。还对热塑性的(聚丙烯)树脂和聚氨酯树脂内两种类型的染料的其它特性进行了实验。结果如下：

聚烯烃着色实验

在用于进行实验的热塑性树脂(聚丙烯)内引入某些测试实例。典型的颜色负载为 500 和 1000ppm(重量)。将适当重量的受试着色剂加至 1000g 的 Fina 7525 聚丙烯无规共聚物颗粒物中。将混合物通过滚动混合 20 分钟以确保着色剂在颗粒物表面上均匀分布。将形成的着色后的颗粒物在 425°F 下注模进入 3 英寸×2.5 英寸的饰板中，其两边的厚度为 50 毫英寸和 85 毫英寸。检测每一个饰板的颜色均匀性和脱色性，两者对商业化而言均很重要。显示出无色斑和色衰退的饰板被评定为“合格”，而显示出色斑和颜色损失的饰板被评定为“不合格”，如下表所示：

表 5

| <u>着色剂的实施例号</u> | <u>实验结果</u> | <u>评价</u> |
|-----------------|-------------|-----------|
| 1 | 合格 | 无色斑 |
| 3 | 合格 | 无色斑 |
| 5 | 合格 | 无色斑 |
| 13 (对比例) | 不合格 | 色斑严重 |

00-11-23

| | | |
|----------|-----|------|
| 14 (对比例) | 不合格 | 色斑严重 |
| 15 (对比例) | 不合格 | 色斑严重 |

与其它用于相同目的的类似着色剂相比较, 上述结果说明了本发明用于聚烯烃着色用的配合物的有利之处, 并显示出本发明的优点。

聚氨酯泡沫着色实验

在聚氨酯泡沫内原位引入某些测试实例。采用下述组成将来自实施例 1、3、5 和对比例 13、14 和 15 的样品引入聚氨酯泡沫中:

组成

| 组分 | 数量 |
|---|---------|
| Arco TM F3020 (Aroco) | 100.00g |
| 水 | 4.52mL |
| Dabco TM 33LV (Air Products) | 0.15mL |
| L-520 硅 (OSI Industries) | 1.50mL |
| T-10 催化剂 (Air Products) | 0.32mL |
| 甲苯二异氰酸酯 (Bayer) | 49.0mL |
| 着色剂配合物 | 0.50g |

每一种泡沫样品在 160°C 下固化 3 分钟, 使其冷却, 然后切开。测试每一种泡沫的泡沫上升时间、泡沫高度 (bun height) 和颜色均匀性。与未着色的对照样相比, 那些表现为更低的浮动高度和更慢的上升时间以及不均匀的颜色分布的泡沫被评定为不合格。而合格等级则与此相反, 结果列于下表中:

表 6

| 着色剂配合物实例号 | 实验结果 | 评价 |
|-----------|------|----------------|
| 1 | 合格 | 优异的泡沫高度, 均匀的颜色 |
| 3 | 合格 | 优异的泡沫高度, 均匀的颜色 |
| 5 | 合格 | 优异的泡沫高度, 均匀的颜色 |
| 13 (对比例) | 不合格 | 较低的泡沫高度, 差的色斑 |
| 14 (对比例) | 不合格 | 优异的泡沫高度, 差的色斑 |
| 15 (对比例) | 不合格 | 较低的泡沫高度, 差的色斑 |

00-11-23

与其它用于相同目的的类似着色剂相比较，上述结果说明了本发明用于聚氨酯着色用的配合物的有利之处，并显示出本发明的优点。

油墨组合物和应用

包含本发明液体状无盐配合物的喷墨组合物是这样产生的：首先，将 10 份的酸性红溶解于 50 份的水中，然后向溶液中加入 40 份的 Variquat™ K1215，将形成的混合物搅拌 2 小时。向混合物加入新制备的 30% 的碳酸氢铵溶液。将形成的组合物放置在分液漏斗中，从溶液中相分离出水层以有效地除去大量的无机盐。将该过程重复三次以将钠和氯的量减至低于约 100ppm。分离出的着色剂配合物再通过汽提除去过量的水，使配合物中的游离水含量低于约 0.5%。将这样一种着色剂引入喷墨制剂中，或引入油墨组合物中。

实施例 19

将 10 份如上合成的本发明的液体配合物溶解于 80 份水中，向溶液中加入 4 份的 N-甲基-2-吡咯烷酮和 6 份的二甘醇，从而得到一种油墨混合物。将这种油墨混合物引入 Hewlett Packard™ deskjet W™ 682C 中以测量着色剂的喷射性能。将一个矩形的固体块 (7cm×9cm) 印在标准证券纸板上，直至油墨供给耗尽。本发明的油墨组合物未显示出任何的 kogation 或缺乏 (starvation)。进而，本发明着色剂的印刷性能是优异的，在目标纸板上没有漏点或漏线的迹象。

实施例 20 (对比例)

将 2 份的商购的酸性红 52 溶解于 80 份的水中，向溶液中加入 4 份的 N-甲基-2-吡咯烷酮和 14 份的二甘醇，从而得到一种油墨混合物。将这种油墨混合物引入 Hewlett Packard™ deskjet W™ 682C 中以测量着色剂的喷射性能。将一个矩形的固体块 (7cm×9cm) 印在标准证券纸板上，直至油墨供给耗尽。在第一页后，就有油墨缺乏漏点出现，到第三页时，出现漏线。因此，由于严重的 kogation 和油墨缺乏非常明显，这种油墨不能通过用于喷墨应用的必需实验。

含水组合物

00-11-23

实施例 21

将上述实施例 1 的着色剂以 0.1wt% 的量加至硬表面清洁剂组合物中。这种组合物很快地变成浅蓝色。在贮藏一段时间后，在这种水基组合物中，着色剂显示出优异的耐光性和热稳定性。

以上描述了本发明的具体特征，当然可以理解，本发明并不受这些特定的构型或实施形式的限制，本领域的技术人员无疑会做出一些改进以及得到符合本发明原理的其它实施方案。由于将本发明的特征引入权利要求的真实含义、精神和范围内，因此，本发明的权利要求将覆盖这些改进。